

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-43581

(43)公開日 平成9年(1997)2月14日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1333		G 0 2 F	1/1333
	1/135			1/135
G 1 1 B	9/00	9075-5D	G 1 1 B	9/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-197637

(22)出願日 平成7年(1995)8月2日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 清水 治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 上山 弘徳

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 竹重 彰詞

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

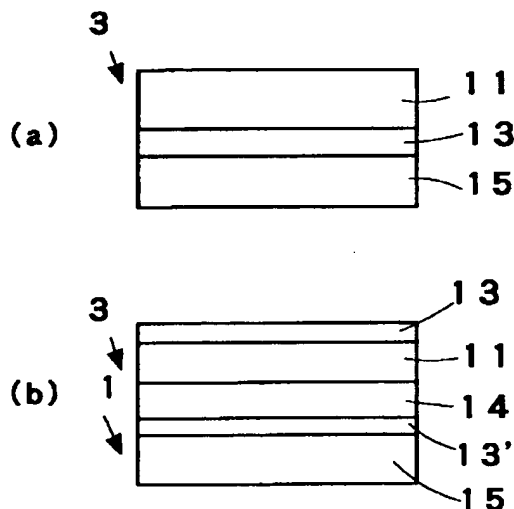
(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 情報記録媒体および情報記録装置

(57)【要約】

【目的】 繰り返し使用可能な液晶相を有する情報記録媒体を得る。

【構成】 電極上に液晶相および樹脂相からなる情報記録層を積層した情報記録媒体において、液晶相には、メモリー性の優れたスメクチック性液晶と共に、メモリー性の小さな液晶からなる混合物を用いることによって、情報を記録した液晶相は、時間の経過にともなって加熱することなく記録情報が消失し再度の情報記録に使用可能である情報記録媒体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極上に情報記録層が積層された情報記録媒体であって、該情報記録層が液晶の配向によって情報記録を行う液晶相を含有し、情報を記録した液晶相は、時間の経過にともなって加熱することなく記録情報が消失し再度の情報記録に使用可能であることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】 情報記録層が、少なくとも紫外線硬化性プレポリマー、液晶および界面活性剤を含む組成物を紫外線硬化することによって得られたものであることを特徴とする請求項1記載の情報記録媒体。

【請求項3】 情報記録層を構成する樹脂相が、紫外線硬化樹脂から構成されており、情報記録層の表層が紫外線硬化樹脂のスキン層のみから構成されていることを特徴とする請求項1あるいは2記載の情報記録媒体。

【請求項4】 情報記録層を構成する液晶が、ネマチック性を示す液晶とスメクチック性を示す液晶との混合重量比が95/5〜30/70の混合液晶からなる液晶相と樹脂相とからなることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の情報記録媒体。

【請求項5】 情報露光によって情報記録媒体へ光情報を記録する情報記録装置において、電極上に光導電層を形成した光センサーと請求項1〜4記載の情報記録媒体とを間隙を設けて光軸上に配置して電極に電圧印加可能に結線したことを特徴とする情報記録装置。

【請求項6】 光センサーが光誘起電流増幅作用を有することを特徴とする請求項5記載の情報記録装置。

【請求項7】 情報記録装置には情報再生部を備えることを特徴とする請求項5または6記載の情報記録装置。

【請求項8】 請求項7記載の情報記録装置であって、情報記録を行った後に情報再生を行う行程を繰り返すことを特徴とする情報記録装置。

【請求項9】 下部電極上において光導電層、請電体層、情報記録層、上部電極を順に積層した情報記録装置において、情報記録層は、請求項1〜4に記載の情報記録層からなり、下部電極と上部電極との間に電圧印加を可能に結線したことを特徴とする情報記録装置。

【請求項10】 情報露光によって情報記録媒体へ光情報を記録する請求項9記載の情報記録装置において、該下部電極と該光導電層からなる光センサーが光誘起電流増幅作用を有することを特徴とする情報記録装置。

【請求項11】 情報露光によって情報記録媒体へ光情報を記録する請求項10記載の情報記録装置において、さらに情報再生部を備えることを特徴とする情報記録装置。

【請求項12】 請求項11記載の情報記録装置であって、情報記録を行った後に情報再生を行う行程を繰り返すことを特徴とする情報記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、情報記録層が液晶相と、樹脂相とよりなる情報記録媒体に関し、特に情報記録媒体へ記録された記録情報の消去を容易に行うことができ、繰り返し同一の情報記録媒体の利用が可能である情報記録媒体に関し、またその情報記録媒体を用いた情報記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】本出願人は、電極上に情報記録層が積層された情報記録媒体であって、前記情報記録層が、樹脂相と液晶相とから構成される高分子分散型液晶により形成され、情報記録層の樹脂相を紫外線硬化樹脂とすることにより、液晶相中に紫外線硬化樹脂粒子が充填、分散した構造を形成し、かつその情報記録層表面を紫外線硬化樹脂のスキン層とした情報記録媒体、および前記情報記録媒体と、電極上に光導電層が積層された光センサーとを対向配置し、像露光とともに電圧印加を行い、情報記録媒体上に像形成を行う情報記録装置および情報記録方法を特開平5-165005号、特開平6-130347号等として提案している。さらに、情報記録を行った後に記録情報の再生を行うために、情報記録装置に情報再生部を有する情報記録装置の特願平6-119053号として提案しており、また記録情報を加熱により消去する機構を有する情報記録装置も提案している。

【0003】上記の情報記録層は、その表面が樹脂層のみから形成されるため、液晶の滲み出し現象が生じなく、光センサーを使用した情報記録においてノイズのない記録が行えるものであった。こうした情報記録層は、電極に印加する電圧を取り除いた後も記録情報を保持させるために液晶相には、スメクチック性を示す液晶を多く含み、記録した情報を安定に保持する情報記録層を有する情報記録媒体が用いられていた。一例を示せば、ネマチック性を示す液晶とスメクチック性を示す液晶をその混合比が5/95〜20/80の液晶混合物を用いている。

【0004】ところが、スメクチック液晶の物性に基づく強いメモリ性が情報記録媒体に生じ、等方相転移温度以上に加熱されない限りは記録情報を保持し続けるため、記録情報を消去し情報記録媒体を繰り返し利用するためには、等方相転移温度以上に加熱することが必要であった。そのため、上記情報記録媒体を用いた情報記録装置においては、記録情報の消去により情報記録媒体を繰り返し利用しようとすると、情報記録媒体に強いメモリ性があるために記録された情報を消去するには情報記録媒体の加熱が充分にできる加熱機構を備える必要があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、情報露光によって情報記録層に積層した電極によって情報記録を行うとともに、記録した情報を容易に消去して繰り返し情報記録媒体として使用することが可能な情報記録媒体を

提供することを課題とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、電極上に情報記録層が積層された情報記録媒体であって、該情報記録層が液晶の配向をよって行って情報記録を行う液晶相を含有し、情報を記録した液晶相は、時間の経過にともなう加熱することなく記録情報が消失し再度の情報記録に使用可能である情報記録媒体である。また、情報記録層が、少なくとも紫外線硬化性プレポリマー、液晶および界面活性剤を含む組成物を紫外線硬化することによって得られたものである前記の情報記録媒体である。情報記録層を構成する樹脂相が、紫外線硬化樹脂から構成されており、情報記録層の表層が紫外線硬化樹脂のスキン層のみから構成されている前記の情報記録媒体である。情報記録層を構成する液晶が、ネマチック性を示す液晶とスメクチック性を示す液晶との混合重量比が95/5〜30/70の混合液晶からなる液晶相と樹脂相とからなる前記の情報記録媒体である。

【0007】また、情報露光によって情報記録媒体へ光情報を記録する情報記録装置において、電極上に光導電層を形成した光センサーと前記の情報記録媒体とを間隙を設けて光軸上に結線した情報記録装置である。光センサーが光誘起電流増幅作用を有する前記の情報記録装置である。

【0008】情報再生部を備えている前記の情報記録装置である。情報記録を行った後に情報再生を行う行程を繰り返す前記の情報記録装置である。下部電極上において光導電層、誘電体層、情報記録層、上部電極を順に積層した情報記録装置において、情報記録層は、前記の情報記録層からなり、下部電極と上部電極との間に電圧印加を可能に結線した情報記録装置である。情報露光によって情報記録媒体へ光情報を記録する情報記録装置において、下部電極と光導電層からなる構成要素が光誘起電流増幅作用を有する情報記録装置である。

【0009】本発明の情報記録媒体の第1の例を図1(a)にその断面図を示す。図1(a)の情報記録媒体3は、光センサーと対向配置して情報露光に使用する情報記録媒体であり、基板15上に形成した下部電極13上に、情報記録層11を有している。本発明の情報記録媒体とともに使用される光センサーは、光が照射されると光が照射された部分で光キャリア（電子、正孔）が発生する光導電層を有しており、光導電層は、電荷発生性物質と電荷輸送性物質の両者を含有した一層から構成されるもの、あるいは電荷発生層と電荷輸送層を積層したものをを用いることができる。光センサーを電荷発生層と電荷輸送層の二層から構成する場合には、電荷発生層は、バインダー樹脂と電荷発生性物質から形成される。電荷発生性物質としては、キノン系顔料、アゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、酸性ザンセン系染料、シアニン系染料、スチリル

系染料、ビリリウム系染料、ペリレン系染料、メチン系染料、アズレニウム塩系染料、スクアリウム塩系染料等の顔料および染料、 $\alpha$ -セレン、 $\alpha$ -シリコン等の無機物質からなる光導電性物質が挙げられ、これらを単独または組合せて使用することができる。

【0010】電荷発生層に用いるバインダー樹脂としては、例えばシリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ビニルホルマール樹脂、ビニルアセタール樹脂、ビニルブチラール樹脂、スチレン樹脂スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、飽和または不飽和ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂等が挙げられ、それぞれバインダー樹脂を単独または複数のものを組み合わせて使用することができる。

【0011】これらの電荷発生剤とバインダー樹脂の混合比は、電荷発生剤1重量部に対してバインダーを0.1〜10重量部、好ましくは0.2〜1重量部の割合で使用することが望ましい。また、電荷発生層には電子受容性物質を添加してもよい。電子受容性物質としては、2,4,7-トリニトロフルオレノン、テトラフルオロ-P-ベンゾキノ、テトラシアノキノジメタン、トリフェニルメタン、無水マレイン酸、ヘキサシアノブタジエン等を使用することができる。

【0012】電荷発生層は、上記バインダー樹脂、電荷発生性物質、電子受容性物質とを溶媒に溶解または分散させ、電極上に塗布、乾燥工程を経て形成される。溶媒としてはジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、モノクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジオキサン、1,2,3-トリクロロプロパン、エチルセルソルブ、1,1,1-トリクロロエタン、メチルエチルケトン、クロロホルム、トルエン等が挙げられ、塗布方法としては、ブレードコート法、浸漬法、スピンコート法等が挙げられる。電荷発生層は乾燥後膜厚で0.01 $\mu$ m〜1 $\mu$ m、好ましくは0.1 $\mu$ m〜0.3 $\mu$ mとするとよい。また、電荷発生性物質のうち蒸着法で成膜可能なものは、バインダー樹脂を用いず単独で成膜することもできる。

【0013】電荷輸送層はバインダー樹脂と電荷輸送性物質とからなる。電荷輸送性物質とは、電荷発生層で発生した電荷を電圧印加条件下での輸送特性に優れた物質であり、例えばヒドラゾン系、ヒラゾリン系、スチリル系、スチルベン系、ブタジエン系、アジン系、エナシン系、アゾール系、ポリビニルカルバゾール系、カルバゾール系、オキサゾール系、トリアゾール系、芳香族アミン系、アミン系、トリフェニルメタン系、多環芳香族化合物系の物質が挙げられ、ホール輸送性、電子輸送性のいずれの物質をも使用することができる。

【0014】バインダー樹脂としては、電荷発生層の形成に用いたものと同様のシリコン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、

5

飽和又は不飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂等が挙げられ、電荷輸送性物質1重量部に対し、0.05～1重量部使用するとよい。また、電荷輸送性物質がそれ自体バインダーの役割を示す場合にはバインダー樹脂は不要である。

【0015】また、電荷輸送層には、電荷発生層に用いたものと同様の電子受容性物質を電荷輸送性物質1重量部に対して電子受容性物質を0.001重量部～10重量部の割合で配合することができる。電荷輸送層は、電荷輸送性物質、バインダー樹脂、電子受容性物質を電荷発生層の項で記載したと同様の溶媒に溶解、または分散させ、同様の塗布法により電荷発生層上への塗布、乾燥工程を経て乾燥後膜厚1～50μmに形成される。

【0016】情報記録層4は、液晶相と樹脂相とからなるものであり、液晶材料としてはスメクチック液晶とネマチック液晶の混合物、あるいはスメクチック液晶、コレステリック液晶、ネマチック液晶の混合物を使用することができる。液晶の配向性を短期間保持し情報を保持させるメモリ性はスメクチック液晶が作用し、その配合比により情報保持時間を決定することができる。情報の保持時間を長くしたい場合にはスメクチック液晶の配合を多くし、保持時間を短くする場合にはスメクチック液晶の配合割合を少なくする。

【0017】スメクチック液晶とネマチック液晶との混合物を用いる場合には、情報の保持性と情報消去性の両観点から、ネマチック液晶とスメクチック液晶との配合比は30/70～95/5が好ましく、さらに好ましくは40/80～90/10、最も好ましくは50/50～80/20にするとよい。スメクチック液晶の比率が少なすぎると読み取りに十分な情報保持時間が得られず、スメクチック液晶の比率が多すぎるとメモリ性が強くなりすぎ、所定時間内に十分な情報消去がなされない。必要とする情報記録媒体の情報消去の時間は、情報記録媒体の利用形態によって異なるが、以上のような比率の液晶を用いることによって情報保持時間は3分から48時間とすることができ、このような範囲のものが時間の経過によって情報を消去して繰り返し使用する用途には好ましい。

【0018】スメクチック液晶としては、例えば液晶性を呈する物質の末端基の炭素鎖が長いシアノビフェニル系、シアノターフェニル系、フェニルエステル系、更にフッ素系等のスメクチックA相を呈する液晶物質、強誘電液晶として用いられるスメクチックC相を呈する液晶物質、あるいはスメクチックH、G、E、F等を呈する液晶物質等が挙げられ、液晶の組成物であって見かけ上の性質としてスメクチック性を示すものも挙げられる。また、ネマチック液晶としては、例えばシッフ塩基系、アゾキシ系、アゾ系、安息香酸フェニルエステル

6

系、シクロヘキシル酸フェニルエステル系、ビフェニル系、ターフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、フェニルピリジン系、フェニルオキサジン系、多環エタン系、フェニルシクロヘキセン系、シクロヘキシルピリミジン系、フェニル系、トラン系等の公知のネマチック液晶を使用でき、液晶の組成物であって見かけ上の性質としてネマチック性を示すものも挙げられる。また、コレステリック液晶としては、コレステロールのハロゲン化物、エステル化物、炭酸エステル類等のコレステリック液晶性を示すものが挙げられる。使用する液晶には、屈折率の異方向性の大きい材料を用いることが好ましく、異方性の大きな材料の方がコントラストの大きな画像を記録することができるので好ましい。

【0019】紫外線硬化プレポリマーとしては、モノマー、オリゴマーの状態では液晶材料と相溶性を有するもの、あるいはモノマー、オリゴマーの状態では液晶材料と共通の相溶性を有するものを好ましく使用できる。例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が挙げられ、モノマー、オリゴマーとしては、例えばジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールアロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、イソシアヌール酸（エチレンオキサイド変性）トリアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールテトラアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート等の多官能性モノマー、あるいは多官能性ウレタン系、エステル系オリゴマー、更にノニルフェノール変性アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の単官能性モノマーあるいはオリゴマー等が挙げられる。平均分子量/平均官能基で示されるパラメータが160以下の多官能性の未硬化の紫外線硬化プレポリマーが特に好ましく、情報記録層表面に形成される樹脂層が耐久性に優れたものとして使用でき、情報記録層における液晶の使用割合を増大しても情報記録層表面への液晶のしみ出しがなく、これによる画像の乱れを無くすことができ、高品質の画像が得られる。

【0020】液晶材料と紫外線硬化プレポリマーとの使用割合は、液晶材料と紫外線硬化プレポリマーの合計量に対して液晶の含有量が10～90重量%、好ましくは40～80重量%となるように使用するとよく、10重量%未満であると、情報記録により液晶相が配向しても光透過性が低く、また90重量%を超えると液晶のしみ出し等の現象が生じ、画像むらが生じ好ましくない。

【0021】本発明の情報記録層では、液晶と紫外線硬化樹脂を用いたので液晶を情報記録層中に多く存在させることができ、コントラスト比を向上させ、動作電圧を低くすることができる。情報記録層は、液晶相の光屈折率と樹脂相の光屈折率とをほぼ同じ値とすることによ

り、電界が印加されない状態では光散乱により不透明であり、電界が印加されると液晶相が配向し、情報記録層を透明状態とすることができるものであり、情報再生に際しても偏光板が不用であり、読み取りに際しての光学系が単純化しうる。

【0022】また、情報記録層の形成用の混合液中には、電極層に対する濡れ性を良くし、混合液の塗布特性を向上させ、表面性を良くし、硬化時に情報記録層表面に樹脂のみからなるスキン層を形成させることを目的としてフッ素系界面活性剤が添加される。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、フロラードFC-430、フロラードFC-431〔住友スリーエム製〕、N-(n-プロピル)-N-(β-アクリロキシエチル)-パーフルオロオクチルスルホン酸アミド〔三菱マテリアル製EF-125M〕、N-(β-メタクリロキシエチル)-パーフルオロオクチルスルホン酸アミド〔三菱マテリアル製EF-125M〕、N-(n-プロピル)-N-(β-メタクリロキシエチル)-パーフルオロオクチルスルホン酸アミド〔三菱マテリアル製EF-135M〕、パーフルオロオクタンスルホン酸〔三菱マテリアル製EF-101〕、パーフルオロカプリル酸〔三菱マテリアル製EF-201〕、N-(n-プロピル)-N-パーフルオロオクタンスルホン酸アミドエタノール〔三菱マテリアル製EF-121〕、更にEFシリーズのEF-102、103、104、105、112、121、122A、122B、122C、122A3、123B、132、301、303、305、306A、501、700、201、204、351、352、801、802、125DS、1200、L102、-L155、L174、L215等（いずれも三菱マテリアル）が挙げられる。また、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジヒドロキシプロパン〔三菱マテリアル製MF-100〕、N-n-2, 3-ジヒドロキシプロピルパーフルオロオクチルスルホンアミド〔三菱マテリアル製MF-110〕、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-エポキシプロパン〔三菱マテリアル製MF-120〕、N-n-プロピル-N-2, 3-エポキシプロピルパーフルオロオクチルスルホンアミド〔三菱マテリアル製MF-130〕、パーフルオロオクチルスルホンアミド〔三菱マテリアル製MF-140〕、N-〔(3-トリメトキシシリル)プロピル〕パーフルオロヘプチルカルボン酸アミド〔三菱マテリアル製MF-150〕、N-〔(3-トリメトキシシリル)プロピル〕パーフルオロヘプチルスルホンアミド〔三菱マテリアル製MF-160〕等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、液晶と樹脂形成材料の合計量に対して0.1~20重量%の割合で使用される。

【0023】本発明における液晶、紫外線硬化プレポリマーおよびフッ素系界面活性剤からなる混合液は、液晶、紫外線硬化プレポリマーおよびフッ素系界面活性剤

に共通の溶媒に溶解させた混合溶液を使用するとよい。溶媒は情報記録層を薄膜に形成するために、好ましく使用される。このような溶媒としては、酢酸-n-ブチルに対する以下の式で表される相対蒸発速度Rが2より小さい溶媒が好ましい。

【0024】相対蒸発速度は、一定温度での揮発性であり、20℃で測定したものであり、

相対蒸発速度(R) = (酢酸-n-ブチルが蒸発するのに要する時間) / (被検溶媒が蒸発するのに要する時間)

で表される。一例を挙げると、キシレン(R=0.76)、シクロヘキサノン(R=0.32)等の蒸発速度の比較的に遅いものが好ましく、またクロロホルム等に代表されるハロゲン化炭化水素系溶媒、メチルセルソルブ等に代表されるアルコール誘導体系溶媒、ジオキサン等に代表されるエーテル系溶媒等が挙げられる。また、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、メチルイソブチルカルビノール、ジイソブチルカルビノール、ヘキシレングリコール、酢酸-n-ブチル、酢酸メチルアミル、酢酸アミル(95%異性体混合物)、乳酸エチル、メチルオキシトール、エチルオキシトール、イソプロピルオキシトール、メチルオキシトールアセテート、エチルオキシトールアセテート、ブチルオキシトール、ブチルジオキシトール、ブチルジオキシトールアセテート、メチルイソブチルケトン、エチルアミルケトン、メチルシクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、1, 4-ジオキサン、パークロロエチレン、ジクロロプロパン、2-ニトロプロパン、トルエン等を挙げることができる。

【0025】さらに、液晶と紫外線硬化プレポリマー中には光硬化剤が添加される。光硬化剤としては、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバガイギー社製ダロキュア1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製イルガキュア184)、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン(チバガイギー社製ダロキュア1116)、ベンジルジメチルケタール(チバガイギー社製イルガキュア651)、2-メチル-1-[4-(メチルメオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1(チバガイギー社製イルガキュア907)、2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬社製カヤキュアDETX)、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬社製カヤキュアEPA)、イソプロピルチオキサントン(ワードブレキンソツ社製クンタキュア・ITX)の1種もしくは2種以上を用いることができる。とくに、液状である2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが液晶材料、紫外線硬化プレポリマーとの相溶性の面で特に好ましい。

【0026】次に、情報記録層の形成方法について説明する。

(1) 液晶、紫外線硬化プレポリマー、光重合開始剤及びフッ素系界面活性剤を酢酸-n-ブチルに対する相対蒸発速度が2より小さい溶媒に溶解させ、固形分濃度が10~60重量%の混合溶液とする。溶媒によって希釈した液の粘度は1~500cps(20℃)とすることが好ましい。粘度が小さいと塗布液が流れてしまい塗布後の膜厚が保持できなく、また粘度が大きいと均一な厚さを得ることが困難となる。また、塗布液中に紫外線硬化プレポリマーのゲル化物、ゴミ等が存在すると情報記録媒体としてのノイズとなるので塗布液からはこれらを除去することが必要である。

(2) 塗布液をスピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、あるいはロールコーター等を用いて均一な膜厚に塗布する。混合溶液を調整する段階で溶媒が蒸発乾燥してしまうと相分離が生じ、均一な塗布膜は形成されない。そのため、溶媒としては、上述したように酢酸-n-ブチルに対する相対蒸発速度が2より小さい溶媒を使用するとよい。相対蒸発速度が2より大きいと、蒸発が早すぎ、上記の開通を生じる。通常、70℃までの加熱で溶解されるものであれば、溶媒としてはRが0.3以上で1以下のものでも問題なく、キシレン(R=0.7)を使用するとよく、また、溶解させるために70℃以上の加熱が必要な場合には、溶媒としては、Rが0.3未満のもの、例えばシクロヘキサノン(R=0.2)を使用するとよい。

(3) 塗布層を乾燥工程に付し、溶媒を蒸発除去する。乾燥処理は等方相転移温度の±10℃の温度範囲内で行うとよい。乾燥処理工程、及び後述する硬化工程をこの温度範囲内で行なうことにより、情報記録層の表面の平滑性、膜厚の均一性と共に、情報記録層を液晶相と樹脂相とが相分離し、情報記録に適した構造となし得るものである。

【0027】(4) 混合液の塗布層は、乾燥処理後直ちに紫外線ランプを使用して、乾燥処理工程と同じ温度範囲で紫外線照射され硬化される。塗布層への紫外線照射にあたっては、200nm~400nmの波長成分が1%である紫外線を使用し、0.1mJ/cm<sup>2</sup>以上のエネルギーで照射すると液晶相と樹脂相とに相分離した情報記録層とすることができ、その情報記録層表面に0.6μm程度の膜厚のスキン層が形成されると共に情報記録層内部は一次粒径が0.03μm~0.3μmの範囲で均一な樹脂粒子が充填され、その間を液晶相が連通した構造となる。情報記録層内部の微細構造において液晶相と樹脂相との相分離が不完全であると、コントラストが得られなくなり、又情報記録層自体が低抵抗化してしまう。このような情報記録媒体は、光センサーを使用した情報記録に際して、液晶相に有効に電圧が印加されず、液晶駆動が緩慢になり、低感度の情報記録媒体が生じるという問題がある。

【0028】(5) 塗布層の硬化温度は、相溶-非相溶

温度又は相溶-液晶析出温度の±10℃の範囲内とする。塗布層の硬化温度が、相溶-非相溶温度又は相溶-液晶析出温度の10℃低い温度までの温度範囲の場合には、混合溶液は過飽和状態で相溶性が保持されており、液晶が等方相を示していることが必要であり、この温度範囲で塗布層を硬化させる場合には好ましい層構造とすることができ、液晶駆動の低電圧化、情報記録媒体の高抵抗化を可能とする。しかしながら、10℃以上低い場合には、硬化前に液晶と紫外線硬化プレポリマーとが二層に分離した状態となることがあり、情報記録をコントラストよく行なうために必要な層分離形態とはならない。すなわち、液晶ドメインが成長しすぎ、情報記録層表面にスキン層が完全に形成されず、液晶のしみ出し現象が生じたり、また紫外線硬化樹脂がマット化し、正確に情報を取り込むことが困難となる。更に、紫外線硬化型樹脂が液晶を保持できず、情報記録層が形成されないことすらある。

【0029】また、塗布層の硬化温度を、相溶-非相溶温度又は相溶-液晶析出温度の10℃高い温度までの範囲内とすると、情報記録に際して画像の粒状ノイズの少ないものが得られ、一定のコントラストのものが得られる。その詳細な理由は不明であるが、未硬化の紫外線硬化樹脂の凝集性を調整でき、ミクロ的な透過率むらの発生を防止しうるためと思われる。しかしながら、10℃以上高い温度の場合には、詳細な理由は不明であるが、情報記録層内部における液晶相と樹脂相との相分離が不明確になり、効率的な光散乱を起こさなかったり、低抵抗化を引き起こすという問題が生じる。

【0030】(6) 情報記録層の膜厚は、1μm~30μmとすることが好ましく、一般に膜厚が厚いと動作電圧が高くなるがコントラストがよくなり、また膜厚を薄くすると高感度とすることができる。感度と共にコントラスト比の優れたものとするには、より好ましくは3μm~20μm、さらに好ましくは6μm~15μmの膜厚とするとよく、高コントラストを維持しつつ、動作電圧も低くすることができる。

【0031】また、本発明の情報記録媒体においては、通常の液晶表示装置において間隔保持のために使用されるガラスビーズ等のスペーサはノイズの原因となる。そのため、情報記録層の膜厚は、均一性と共に表面の平滑性が要求される。膜厚は均一でないと、駆動電圧が大きく変化し、例えば濃淡むら、コントラストのむらの原因となり、また表面平滑性は粒状ノイズの原因ともなる。

【0032】電極層13は、透明性または不透明性のいずれでもよいが、比抵抗値が10<sup>6</sup>Ωcm以下の金属薄膜導電膜、酸化インジウム錫等の無機金属酸化物導電膜、四級アンモニウム塩等の有機導電膜等である。電極層は蒸着、スパッタリング、CVD、塗布、めっき、浸漬、電解重合等の方法により形成される。またその膜厚は電極を構成する材料の電気特性、および情報記録の際

11

の印加電圧により変化させる必要があるが、例えばITO膜では10~300nm程度であり、情報記録層との間の全面、あるいは情報記録層の形成パターンに合わせて形成される。

【0033】基板15は、透明または不透明なもののいずれでもよいが、カード、フィルム、テープ、ディスク等の形状を有した情報記録媒体を強度的に支持するものであり、情報記録層が支持性を有する場合には読取る必要はないが、情報記録層を支持することができる程度の強度を有していればその材質、厚みは特に制限がない。例えば可撓性のあるプラスチックフィルム、あるいはガラス、プラスチックシート、カード等の剛性のある材料が使用される。具体的は、情報記録媒体が可撓性のフィルム、テープ、ディスク、カード形状をとる場合には、可撓性のあるプラスチックフィルムが使用され、強度が要求される場合には、剛性のあるシート、ガラス等が使用される。

【0034】また、透過光で情報を再生する場合には、電極及び基板は透明性を有することが必要であり、その場合、基板の電極層が設けられる面の他方の面には、必要に応じて反射防止機能を有する層を積層するか、また反射防止機能を発現しうる膜厚に透明基板を調整するか、更に両者を組み合わせることにより反射防止性を付与してもよい。また、反射光で情報を再生する場合には、電極を反射性を有する金属板とするか、または基板面に光反射層を積層して反射性を形成するとよい。

【0035】次に、情報記録媒体への情報記録方法について説明する。

【0036】本発明の情報記録媒体への情報記録には、光センサー、熱、レーザー、コロナ帯電、光センサーを使用した情報記録等の方法を使用して記録されるが、光センサーを使用し情報記録をすることが好ましい。このような光センサーとしては、透明基板上に電極層、光導電層を積層してなるもので、その光導電層としては、情報光に応じた電荷発生機能と電荷輸送機能の両者を有する単層型の光導電層を有するものと、電極層上に電荷発生層、電荷輸送層を順次積層した積層型のものがある。光導電層は、一般には光が照射されると照射部分で光キャリア（電子、正孔）が発生し、それらのキャリアが層幅を移動することができる機能を有するものであり、特に電界が存在する場合にその効果が顕著である層である。このような光センサーとしては、例えば特願平6-6437号、特願平6-84640号等に記載の光センサーが挙げられる。前記光センサーは、光照射時に情報記録媒体に付与される電界または電荷量が光照射につれて増幅され、また光照射を終了した後も電圧を印加し続けるとその導電性を持続し、引き続き電界または電荷量を情報記録媒体に付与し続ける作用を有するものである。

【0037】光センサーを組み込んだ情報記録装置を図

12

2に示す。面中1は光センサー、3は情報記録媒体、13'は光センサー電極、14は光導電層、11は情報記録層、13は情報記録媒体電極、15は基板、19はスベーパー、21は光源、22はシャッター、23はパルスジェネレーター（電源）、24は暗箱を示す。

【0038】電極13、13'間に、パルスジェネレーター23により電圧を印加しつつ、光源21から情報光を入射させると、光が入射した部分の光導電層14で発生した光キャリアは、両電極により形成される電界により情報記録層11側の界面まで移動し、電圧の再配分が行われ、情報記録層11における液晶相が配向し、情報光のパターンに応じた記録が行われる。図においては感光体側を正極とし、情報記録媒体側を負極としているが、光センサーの放電特性に応じてその極性が設定されることはいうまでもない。

【0039】印加電圧を設定するにあたっては、液晶材料によっては低電圧で作動するものもあるので、光センサー、情報記録媒体および両者の間の空隙のそれぞれの電圧配分を適宜設定して、情報記録層に印加される電圧をその作動電圧領域に設定するとよい。この光センサーによる情報記録は、面状アナログ記録が可能であり、また液晶相を静電電荷で配向させることができるので、銀塩写真法と同等以上の高解像度が得られ、また情報露光した像は液晶相の配向により可視像化されて保持される。

【0040】本発明の図1(a)で示した第1の情報記録媒体への情報入力方法としては、カメラによる方法、またレーザーによる記録方法がある。カメラによる方法としては、通常のカメラに使用されている写真フィルムの代わりに情報記録媒体を使用する。このようなカメラにおいては光学的なシャッター、電気的なシャッターのいずれも使用し得るものである。また、プリズムまたはカラーフィルターにより光情報を、R、G、Bに分解し、情報記録媒体3個で1コマを形成するか、または1平面上にR、G、B像を並べて1コマとすることにより、カラー撮影することもできる。

【0041】また、レーザーによる記録方法としては、光源としては、アルゴンレーザー（514.488nm）、ヘリウム-ネオンレーザー（633nm）、半導体レーザー（780nm、810nm等）が使用でき、画像信号、文字信号、コード信号、線画信号に対応したレーザーを走査して露光を行うものである。画像のようなアナログ的な記録は、レーザーの光強度を変調して行い、文字、コード、線画のようなデジタル的な記録は、レーザー光にドットジェネレーターでON-OFF制御をして形成することができる。

【0042】第1の情報記録媒体に記録された静電情報は、情報記録後直ちに図3に示すように、透過光により情報を再生すると、情報記録部では液晶が電界方向に配向するために光Aは透過するのに対して、情報を記録し

50

13

ていない部位においては光Bは散乱し、情報記録部とのコントラストがとれる。液晶の配向により記録された情報は、透過光により目視による読み取りが可能な可視情報であるが、投影機により拡大して読みとることもでき、レーザー光による走査、あるいはCCDを用いて透過光により読み取りをすることにより高精度で情報を読み取ることができ、必要に応じてシュリーレン光学系を用いることにより散乱光を防ぐことができ、更に、反射光により読み取ることでもできる。コントラストが問題になる場合には、何れかの層に反射層を設けるとよい。情報再生後、本発明の情報記録媒体は一定時間を経て記録情報は消去されるので、同一の媒体を繰り返し使用することができ、消去のために一切装置は必要ではない。このことは、特に、情報再生部を備えた情報記録装置で、情報記録と情報再生が一つの装置内で短時間に行われる場合に有効であり、記録再生の時間を適当に調整することにより、動画の記録再生も可能となる。

【0043】次に、図1(b)で示す本発明の第2の情報記録媒体について説明する。第2の情報記録媒体は、第1の情報記録媒体に光センサーを組み込んだものであり、情報記録に際しては別個に光センサー等を必要とせず、それ自体で情報記録が可能なのであり、電極13'上に上述の光センサーの項で説明した光導電層14が、さらに光導電層上には、上記第1の情報記録媒体の項で説明した情報記録層11が、前述のそれぞれの作製方法と同様にして積層される。なお、この第2の情報記録媒体においては、本発明の情報記録層は、その情報記録層表面からの液晶の滲みだしのないもののできるの、情報記録層表面に直接、電極層13をスパッタリング法により蒸着形成することが可能であり、導電性のない電極層13を形成することができるものである。

【0044】電極層13は、上述の第1の情報記録媒体における電極層と同様とできるが、情報記録層表面には樹脂のみからなるスキン層が形成されているので、例えばITO膜を蒸着法、スパッタリング等により100nmの膜厚に積層してもひび割れ等の発生のないものとする。電極層13、13'は、いずれか一方、または両方が透明であれば良い。なお、情報記録層上の電極13上には第1の情報記録媒体と同様の基板を積層してもよい。

【0045】また、この第2の情報記録媒体においては、光導電層14と情報記録層11との間に誘電体層を設けてもよい。誘電体層の形成は、光導電層を光導電性物質と結合剤を有機溶媒を使用して塗布することによって形成される有機感光層の場合に特に適しており、光導電層と情報記録層の相互作用により情報記録層における液晶が溶出したり、情報記録層を光導電層上に塗布形成する際に、情報記録層形成用の溶媒により光導電性物質が溶出し、画像むらを生じるのを防止することができる。

14

【0046】誘電体層は、その形成にあたって、光導電層形成材料、情報記録層形成材料のいずれに対しても相溶性を有しないことが必要であり、また導電性を有する場合には空間電荷の拡散が生じ、解像度の劣化が生じることから絶縁性が要求される。しかしながら、誘電体層は、情報記録層に印加される分配電圧を低下させたり、あるいは解像性を悪化させるので、その膜厚は薄い方が好ましく、2μm以下とするとよい。また、薄くすることにより経時的な相互作用による画像ノイズの発生ばかりでなく、積層塗布する時にピンホール等の欠陥による浸透の問題が生じる。浸透性は積層塗布する材料の固形分比率、溶媒の種類、粘度により異なることから、積層塗布されるものについてその膜厚は適宜設定される。また、これらの問題を防止するために下記材料を積層して用いることもできる。さらに、各層に印加される電圧分配を考慮した場合、薄膜化と共に誘電率の高い材料が好ましい。

【0047】このような誘電体層は、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、TiN、MgF<sub>2</sub>、ZnS等の無機材料を蒸着法、スパッタリング、CVD法等により積層して形成してもよい。また、有機溶媒に対して相溶性の少ない水溶性樹脂としてポリビニルアルコール、水系ポリウレタン、水ガラス等の水溶液を使用し、スピンコート法、ブレードコート法、ロールコート法等により積層してもよい。また、塗布可能なフッ素樹脂を使用してもよく、この場合にはフッ素含有溶媒に溶解し、スピンコート法等により積層してもよい。塗布可能なフッ素樹脂としては、特願平4-247222号に記載したフッ素樹脂を好適に使用することができる。塗布型の透明絶縁材料を選択する際には、その溶媒が光導電層を溶解しないとともに情報記録層を塗布形成する際に情報記録層を構成する材料に溶解しない、あるいは塗布する際の溶媒に溶解しないことが必要である。

【0048】また、真空下で膜形成される材料の場合は、膜形成時に光導電層を溶解する虞はない。このうち蒸着法により膜形成される材料としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(モノクロトリフルオロエチレン)、ポリテトラフルオロエチレン等を使用でき、またCVD法により膜形成される材料としては特願平4-247222号に具体的に記載したポリバラキシリレン等を使用することができる。なお、光導電層が無機材料より形成され、情報記録層との液晶しみ出し等の相互作用がない場合には、透明絶縁層を設ける必要はない。

【0049】また、上記誘電体層は、記録された情報を透過光で再生する場合に適しているが、記録された情報を反射光で再生する場合には、透明絶縁層に代えて誘電体からなる反射膜を積層するとよい。誘電体からなる反射膜としては、例えばフッ化マグネシウム層、硫化亜鉛層を交互に積層したものを好適に使用でき、これは高い



誘電率を有しており好ましい。

【0050】次に、本発明の第2の情報記録媒体への情報記録再生方法は第1の情報記録媒体の場合と同様に行われ、電極13、13'間に電圧を印加しつつ、情報光を一定時間入射させ、電圧を引き続き印加し続けることにより、光が入射した部分の光導電層14で発生した光キャリアは、両電極により形成される電界により移動し、電圧の再配分が行われることで情報記録層における液晶相が配向し、情報光のパターンに応じた記録が行われる。なお情報光を入射しつつ、電圧を所定時間印加してもよい。

【0051】また、本発明の第1及び第2の情報記録媒体は、その使用態様に応じて適宜の大きさにその層幅方向に切断されて使用されるが、その切断面においては情報記録層内部が露出し、保存時において液晶層のしみ出しが生じる。このしみ出し現象が生じると、情報記録をした際に情報記録媒体の端部において正確な情報記録ができないという問題が生じる。これを防止するためには、情報記録媒体を適宜形状に切断した後、その切断面に樹脂層を塗布するか合成樹脂フィルムを積層しその切断面を保護するとよい。情報再生は前記の第1の情報記録媒体での説明と同様に行うことができる。

【0052】

【実施例】以下、実施例を説明するが、実施例中、「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

#### 実施例1

(情報記録媒体の作製) 充分洗浄した厚さ1.1mmのガラス基板上に、膜厚200nmの酸化インジウム錫(ITO)膜をスパッタリング法により成膜し、電極層を得た。その電極層上に、多官能性モノマーとして、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(東亜合成化学工業製、M-400、分子量/官能基=117)40部、光硬化開始剤(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チバガイギー社製、ダロキュア1173)2部、スメクチック液晶(メルク社製:S-6、等方相転移温度60℃)50%、ネマチック液晶(メルク社製:E31LV)50%からなる混合液晶を60部、フッ素系界面活性剤(住友スリーエム社製、フロラードFC-430)3部をキシレン105部中に均一に溶解した混合溶液をブレードコーターを用いて塗布し、これを直ちに50℃、3分間乾燥し、次いで50℃で3分間減圧乾燥させた後、直ちに500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚が6μmの情報記録層を形成し、本発明の第1の情報記録媒体を得た。得られた情報記録媒体の情報記録層切断面を熱エクソールを用いて、液晶を抽出し、乾燥させた後、走査型電子顕微鏡(日立製作所製、S-800)を用いて10000倍で内部構造を観察したところ、情報記録層の表面は厚さ0.6μmの紫外線硬化型樹脂で覆われ、層内部には、粒径0.1μmの樹脂粒子が充填している構造を有して

いることがわかった。

【0053】(光センサーの作製) 光導電性を有するジスアゾ顔料を含有した顔料分散液DPDD-3(大日精化工業社製)を、1,4-ジオキサン:シクロヘキサノン=1:1の混合溶媒を使用して固形分2%とし、膜厚50nm、抵抗値80Ω/□のITO膜を有するガラス基板のITO膜側に、50μmの間隔に設定したブレードコーターを使用して塗布し、100℃、1時間乾燥して、膜厚0.3μmの電荷発生層を積層した。

【0054】この電荷発生層上に、電荷輸送剤を含有した電荷輸送剤溶液DPDT-3(大日精化工業社製)を1,1,2-トリクロロエタン:ジクロロメタン=3:2の混合溶媒を使用して固形分9%とし、ブレードコーターを使用して塗布し、80℃において2時間乾燥して電荷輸送層を積層し、電荷発生層と電荷輸送層とからなる膜厚12μmの光導電層を設けた光センサーを得た。

【0055】(情報記録および情報再生) 得られた光センサーと情報記録媒体とを、10μmのポリエチレンテレフタレートフィルムをスペーサーとして対向配置し、図2の記録装置に組み立て光センサー側から20段の階調濃度(反射濃度0.05~1.95で0.1ステップ)を持つグレースケールを被写体として露光しつつ、光センサー側を正、情報記録媒体側を負として、650V、30m秒間直流電圧を印加して情報記録を行った。情報記録後、直ちに情報記録媒体を取り出し、画像読み取り装置に取付け、光学像をCCDラインセンサに結像させ、読み取りを行った。20段のグレースケールは再現性よく読み取ることができ、また、未露光部での透過率(400nm)は5%、露光部の透過率(400nm)は90%となり、コントラスト比の優れるものであった。記録された情報は徐々に消えてゆき、2時間後には残像を残さずに消去された。同一の情報記録媒体の同一の場所を用いて情報記録を行ったところ、全く画像の劣化はみられず、何回でも繰り返して同じ情報記録媒体を用いた画像の記録再生を容易に行うことができた。また、露光方法としてカメラを使用し、フィルムに代えて上記と同様に光センサーと情報記録媒体を配置し、800Vの電圧印加状態で露出f=1.4、シャッター速度1/60秒で屋外の昼間に補助光を用いずに撮影を行った。露光後、情報記録媒体を取り出したところ、ノイズのない、階調性を有する画像を透視で確認することができた。また、この情報記録媒体をCCDラインセンサーを用いたスキャナーにより読み取り、さらに、昇華転写型プリンターで出力した結果、階調性を有し、高解像度の印刷物が得られた。この場合も、記録された情報は残像を残すことなく消去され、情報記録媒体を繰り返し使い、容易に画像記録をすることができた。

【0056】実施例2

(情報記録媒体の作製) 液晶材料にスメクチック液晶(メルク社製:S-6、等方相転移温度60℃)5%、

ネマチック液晶(メルク社製:E31LV)95%からなる混合液晶を60部用いた以外は実施例1同様にして情報記録媒体を作製した。得られた情報記録媒体の情報記録層切断面を実施例1と同様にして液晶を抽出して観察したところ実施例1と同様の構造を有していた。

(情報記録および情報再生)実施例1と同様にして得られた光センサーと情報記録媒体とを、10 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムをスペーサーとして対向配置し、図2の記録装置に組み込み、光センサー側から20段の階調濃度(反射濃度0.05~1.95、 $\Delta$ 0.1ステップ)を持つグレースケールを被写体として露光しつつ光センサー側を正、情報記録媒体側を負として、400V、30m秒間直流電圧を印加して画像記録を行った。画像記録後、即座に情報記録媒体を取り出し、画像読み取り装置に取付け、光学像をCCDラインセンサに結像させ、読み取りを行った。20段のグレースケールは再現性よく読み取ることができ、また未露光部での透過率(400nm)は5%、露光部の透過率(400nm)は80%となり、コントラスト比の優れるものであった。記録された情報は徐々に消えてゆき、記録後5分後には残像を残さずに消去された。同一の情報記録媒体の同一の場所を用いての情報記録を行ったところ、全く画像の劣化はみられず、何回でも繰り返して同じ情報記録媒体を用いた画像の記録再生を容易に行うことができた。

#### 【0057】実施例3

(情報記録媒体の作製)液晶材料にスメクチック液晶(メルク社製:S-6、等方相転移温度60 $^{\circ}$ C)70%、ネマチック液晶(メルク社製:E31LV)30%からなる混合液晶を60部用いた以外は実施例1同様にして情報記録媒体を作製した。得られた情報記録媒体の情報記録層切断面を実施例1と同様にして液晶を抽出して観察したところ実施例1と同様の構造を有していた。

(情報記録および情報再生)実施例1と同様にして得られた光センサーと情報記録媒体とを、実施例2と同様にして露光しつつ光センサー側を正、情報記録媒体側を負として、700V、30m秒間直流電圧を印加して画像記録を行った。画像記録後、即座に情報記録媒体を取り出し、画像読み取り装置に取付け、光学像をCCDラインセンサに結像させ、読み取りを行った。20段のグレースケールは再現性よく読み取ることができ、また、未露光部での透過率(400nm)は5%、露光部の透過率(400nm)は90%となり、コントラスト比の優れるものであった。記録された情報は徐々に消えてゆき、記録後48時間後には、残像を残さずに消去された。消去に要する時間は実施例1よりも長かった。同一の情報記録媒体の同一の場所を用いての情報記録を行ったところ、全く画像の劣化はみられず、何回でも繰り返して同じ情報記録媒体を用いた画像の記録再生を容易に行うことができた。

#### 【0058】実施例4

(情報記録媒体の作製)光導電性を有するジスアゾ顔料を含有した顔料分散液DPDD-3(大日精化工業社製)を、1,4-ジオキサン:シクロヘキサノン=1:1の混合溶媒を使用して固形分2%とし、膜厚50nm、抵抗値80 $\Omega$ /□のITO膜を有するガラス基板のITO側に、50 $\mu$ mの間隔に設定したブレードコーターを使用して塗布し、100 $^{\circ}$ C、1時間乾燥して、膜厚0.3 $\mu$ mの電荷発生層を積層した。この電荷発生層上に、電荷輸送剤を含有した電荷輸送剤溶液DPDT-3(大日精化工業社製)を1,1,2-トリクロロエタン:シクロロメタン=3:2の混合溶媒を使用して固形分9%とし、ブレードコーターを使用して塗布し、80 $^{\circ}$ C、2時間乾燥して電荷輸送層を積層し、電荷発生層と電荷輸送層とからなる膜厚12 $\mu$ mの光導電層を設けた。さらに、その光導電層上に、フッ素含有樹脂(旭硝子製 サイトップ)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)に溶解し、その4.5%溶液をスピナーで1800rpm、20秒間の条件で塗布し、80 $^{\circ}$ C、1時間乾燥後、膜厚0.8 $\mu$ mの誘電体層を形成した。さらに、その誘電体層上に、多官能性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(東亜合成化学工業社製、M-400、分子量/官能基=117)40部、光硬化開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(チバガイギー社製、商品名:ダロキュア1173)2部、スメクチック液晶(メルク社製S-6、等方相転移温度60 $^{\circ}$ C)50%、ネマチック液晶(メルク社製:E31LV)50%からなる混合液晶を60部、フッ素系界面活性剤(住友スリーエム社製:フロラードFC-430)3部をキシレン105部中に均一に溶解した混合溶液をブレードコーターを用いて塗布し、これを直ちに50 $^{\circ}$ C、3分間乾燥し、次いで50 $^{\circ}$ Cで3分間減圧乾燥させた後、直ちに500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚が6 $\mu$ mの情報記録層を形成し、本発明の第2の情報記録媒体を得た。得られた情報記録媒体の情報記録層切断面を熱エタノールを用いて液晶を抽出し、乾燥させた後、走査型電子顕微鏡(日立製作所製S-800)を使用して10000倍で内部構造を観察したところ、層の表面は0.6 $\mu$ m厚の紫外線硬化型樹脂で覆われ層内部には、粒径0.1 $\mu$ mの樹脂粒子が充填している構造を有していることがわかった。

【0059】(情報記録および情報再生)次に、得られた情報記録媒体を、実施例2と同様にして露光しつつ、光センサー側を正、情報記録媒体側を負として、400V、20m秒間直流電圧を印加して画像記録を行った。情報記録後、即座に情報記録媒体を取り出し、光学像をCCDラインセンサに結像させ読み取りを行った。20段のグレースケールは再現性よく読み取ることができた。

19

【0060】記録された情報は徐々に消えてゆき、2時間後には残像を残さずに消去された。同一の情報記録媒体の同一の場所を用いての情報記録を行ったところ、全く画像の劣化はみられず、何回でも繰り返して同じ情報記録媒体を用いた画像の記録再生を容易に行うことができた。また、露光方法として通常のカメラを使用し、上記と同様にして450Vの電圧印加状態で露出 $f=1/4$ 、シャッタースピード $1/60$ 秒で屋外、昼間の被写体撮影を行った。露光後、情報記録媒体を取り出したところ、ノイズのない、階調性を有する画像を透視できた。またこの情報記録媒体をCCDラインセンサーを用いたスキャナーにより読み取り、更に昇華プリンターで出力した結果、階調性を有し、高解像度の印刷物が得られた。この場合でも、記録された情報は2時間後には残像を残すことなく消去され情報記録媒体を繰り返し使い容易に画像記録をすることができた。

【0061】

【発明の効果】情報記録層に含有された液晶の配向によって情報記録を行う液晶相が、メモリー性の優れたスメ

20

クチック性液晶と共にメモリー性の小さな液晶からなる混合物を用いることによって、情報を記録した液晶相は、加熱等の特別な消去手段を用いなくても時間の経過にともなって記録情報を容易に消失することができるので、情報記録の繰り返し使用が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の情報記録媒体を説明する断面図である。

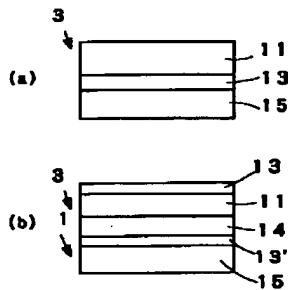
【図2】本発明の情報記録媒体への情報記録方法を説明する図である。

【図3】本発明の情報記録媒体を説明する断面図である。

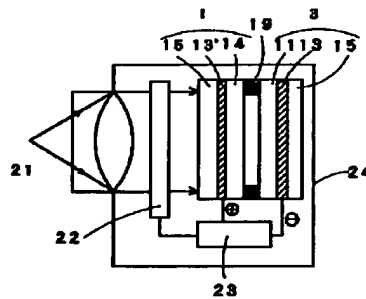
【符号の説明】

1…光センサー、3…情報記録媒体、11…情報記録層、13…下部電極、13'…光センサー電極、14…光導電層、15…基板、19…スペーサー、21…光源、22…シャッター、23…パルスジェネレーター、24…暗箱

【図1】



【図2】



【図3】

